



TEKNILLINEN TIEDEKUNTA

**Kolloidisen nanosilikan ja C-S-H siemenkiteiden  
vertaaminen Portland-sementin reaktiivisuuden  
parantamisessa -10 C lämpötilassa**

Otto Heikkinen

TUTKINTO-OHJELMA

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2021

# TIIVISTELMÄ

Kolloidisen nanosilikan ja C-S-H-siemenkiteiden vertaaminen Portland-sementin kanssa  
-10 C lämpötilassa

Otto Heikkinen

Oulun yliopisto, Prosessitekniikka

Kandidaatintyö, Huhtikuu 2021, 23 sivua

Työn ohjaaja(t) yliopistolla: Ahmad Alzaza, DI, Elisa Koivuranta, TkT

Sementtiteollisuuden suurimpia haasteita on kylmä ilmasto. Sementtijauhe reagoi veden kanssa huonommin kylmissä olosuhteissa, joten on tärkeää löytää ratkaisuja, jotta sementin valmistuksesta saadaan tehokkaampaa ja ympäristöystävällisempää.

Työssä keskitytään kokeellisesti testaamaan, onko nanopartikkeilla ja jäänestokemikaaleilla vaikutusta sementin lujuuteen. Sementtinäytteet altistettiin -10 celsiusasteen lämpötilalle ja näytteet testattiin neljä kertaa: päivän, viikon, kahden viikon ja neljän viikon jälkeen valamisesta. Testattiin myös eri sementtinäytteiden asettumisaikaa.

Työn näytteet valmistettiin eri pitoisuuksilla C-S-H siemenkiteitä. Siemenkiteet sekoitettiin veden kanssa ennen seoksen liittämistä sementtijauheeseen. Jokaisesta näytteestä valmistettiin myös kopio, joka jätettiin huoneen lämpötilaan kuudeksi tunniksi ennen pakastimeen laittamista.

Työn tuloksissa voitiin todeta, että siemenkiteet, kuin myös jäänestokemikaalit vaikuttivat sementin lujuuteen. Esikiovettaminen paransi kaikkien näytteiden puristuslujuutta huomattavasti. Parhaimmat tulokset saatiin yhdistämällä kaikki kolme elementtiä yhteen. Asettumisaajan mittauksissa siemenkiteet ja jäänestokemikaalit molemmat vähensivät sementin asettumisaikaa.

## ABSTRACT

The comparison of colloidal nanosilica and C-S-H seeds to the reactivity of Portland cement at -10 degrees Celsius

Otto Heikkinen

University of Oulu, Process Engineering

Bachelor's thesis, April 2021, 23 pages

Supervisor(s) at the university: Ahmad Alzaza, Elisa Koivuranta, D.Sc (Tech)

Cold climate weather poses a big challenge to cement manufacturing processes around the world. Freezing temperatures affect the hardening of the cement and stop the hydration reaction happening between water and cement. It is important to find economically and environmentally friendly solutions to this problem.

This thesis conducts a study and experiments to the use of C-S-H seeds and antifreeze admixtures in improving the strength of cement in cold temperatures. The cement samples were stored in a freezer set at -10 °C. Compressive strength was conducted for one day, a week, two weeks and four weeks after the samples were cast. Setting time was also tested for all the samples used in the study.

Cement samples were manufactured with varying amounts of C-S-H seeds. The C-S-H solution was combined with water before adding it to the cement powder. Copies of the samples were made, and they were precured in room temperature for six hours before placing them in the freezer.

The compressive strength tests indicated that the addition of seeds or antifreeze admixtures improved the compressive strength of cement. Precuring of samples also provided much higher values of strength in the cement. The combination of all three elements yields the highest compressive strength of all samples. For the setting time, both seeds and antifreeze *admixtures* lowered the time the cement needed to set.

# SISÄLLYSLUETTELO

1 Johdanto .....	4
2 Kirjallisuuskatsaus .....	5
2.1 Portland-sementti .....	5
2.2 Nanopartikkelit.....	6
2.3 Jäänestokemikaalit .....	7
3 Kokeellinen osa .....	8
3.1 Materiaalit .....	8
3.2 Menetelmät.....	10
3.3 Laitteisto.....	12
3.3.1 Puristuslujuus.....	12
3.3.2 Asettumisaika .....	13
4 Tulosten tarkastelu .....	15
4.1 Puristuslujuus .....	15
4.2 Asettumisaika.....	18
5 Johtopäätökset .....	19
6 Yhteenveto .....	20
7 Lähdeluettelo.....	22

# 1 JOHDANTO

Sementtiteollisuudessa kylmät olosuhteet aiheuttavat haasteita sementin käytölle ja valmistamiselle. Sementin rakenne ja hydrataatioreaktio, joka tapahtuu sementin ja siihen lisättävän vesiliuoksen kanssa vaurioituu kylmän ilman seurauksena (Liu Z. et al 2017). Amerikkalainen sementti-instituutti (ACI) on määritellyt pykälässään ACI 306R-10 kylmiksi olosuhteiksi lämpötilat, jotka ovat alle neljä celsiusastetta, eikä ilman lämpötila saa nousta yli kymmenen celsiusasteen. Kun pakkasta on yli viisi celsiusastetta, sementtiseoksessa olevasta vedestä 92 % jäätyy. Tämä johtaa sementin lujuuden katoamiseen, sillä vettä ei ole reagoimassa sementtijauheen kanssa. Jäätäneenä veden tilavuus myös kasvaa jopa yhdeksän prosenttia, joka vaurioittaa sementin rakennetta sisältäpäin. Sementtiseos voi myös mahdollisesti muodostua huokoisemmaksi kylmän ilman toimesta (Karagol F. et al 2015).

Rakennusteollisuudessa on myös tutkittu nanomateriaalien hyödyntämistä rakenteiden lujittamisessa. Useita eri nanomateriaaleja on kokeiltu, kuten nanosilikaa, nanotitaania ja nanoalumiinia. Tutkimukset ovat todistaneet nanosilikan soveltuvan hyvin sementtimateriaalien täydentämiseen ja todenneet sen parantavan sementin mekaanisia ominaisuuksia (Singh. et al 2013). Työssä nanopartikkeleina käytetään kalsium-silikaatti-hydraatteja (C-S-H).

Tässä työssä halutaan tutkia, onko C-S-H siemenkiteillä ja jäänestokemikaaleilla mahdollista parantaa sementin lujuutta matalissa lämpötiloissa. Työssä valmistetaan useita sementtinäytteitä eri siemenkidepitoisuuksilla, sekä lisätään osaan näytteistä jäänestokemikaaleja. Työ tutkii myös sementin esikovettamisen mahdollisuuksia sementin alkuvahvuuden parantamiseksi.

## 2 KIRJALLISUUSKATSAUS

### 2.1 Portland-sementti

Sementtijauhe koostuu niin kutsutusta klinkkeristä. Klinkkerin koostumus voi olla vaihteleva, mutta suurin osa siitä koostuu kalsiumoksidin ( $\text{CaO}$ ) ja piioksidin ( $\text{SiO}_2$ ) muodostamasta aliitista ja beliitistä. Muita tyypillisesti klinkkerissä olevia mineraaleja ovat aluminaatti (C3A) ja ferriittiosa. Klinkkeri ei sisällä vettä, pois lukien jauhatusvaiheessa käytetyssä kipsissä olevaa vettä. Sementin reagoidessa veden kanssa, kutsutaan reaktiota hydrataatioksi. Reaktion edetessä hiekka- ja sorapartikkelit sitoutuvat toisiinsa kiinteäksi materiaaliksi. Lisättäessä vettä sementtiin tapahtuu useimmiten eksoterminen reaktio, jossa vapautuu lämpöä. Reaktio alkaa klinkkerissä olevien sulfaattien liukenemisella alkaliseksi seokseksi. C3A on klinkkeristä kaikista reagoivin mineraali, joka reagoi veden kanssa muodostaen aluminaattiseoksen, joka jatkaa reaktiotaan sulfaattien kanssa muodostaen pieniä, tankomaisia kristalleja. Tämän reaktion jälkeen sementissä alkaa hitaampi vaihe, jolloin sementti on mahdollista valaa. Hitaan vaiheen edetessä sementti jähmettyy valettuun muotoonsa. Hitaan vaiheen lopussa aliitti ja beliitti reagoivat kalsiumsilikaattihydraatiksi ja kalsiumhydroksidiksi. Tällöin sementin vahvuus kasvaa hydraatioreaktion tapahtuessa. Pelkkää sementtiä sisältävän seoksen täysi kestävyys saavutetaan noin yhdessä kuukaudessa (Winter N.B. 2012).

Sementin käyttöä teollisuudessa halutaan vähentää sen korkeiden hiilidioksidipäästöjen takia. Sementtiä on yritetty täydentää muilla korvaavilla materiaaleilla, kuten lentotuhkalla tai kuonajauheilla. Etelä-Aasian maissa on myös käytetty maanviljelyssä syntyviä sivutuotteita, kuten palmuöljylentotuhkaa ja riisinkuorilentotuhkaa. Korvaavien materiaalien käyttöä rajoittaa kuitenkin niiden kestävyys; jos yli 50 % sementistä korvataan, sementin rakenteellinen vahvuus kärsii. Lisäksi sementin täyden kestävyys saavuttaminen saattaa viivästyä. Tämän takia nanopartikkelit ovat tehokkaampi vaihtoehto sementin korvaaviksi materiaaleiksi (Sumesh. et al. 2017).

Tavallisella sementillä on hankaluuksia kovettua kylmissä olosuhteissa. Lämpötilan alittaessa nollan celsiusasteen, sementissä vapaana oleva vesi mitä todennäköisimmin

tulee jäätymään. Veden jäätyminen aiheuttaa sen tilavuuden kasvamista, mikä aiheuttaa kuormitusta sementtiin sisältä päin. Tutkimuksen mukaan tuoreen sementin pakkasenkestävyys laskee 20–40 % pakkasen aiheuttamien vaurioiden jälkeen (Mailvaganam N. & Rixom M.R. 1999). Tämän takia sementin pitäminen sopivassa lämmössä reaktion alkuvaiheessa on erittäin tärkeää. Sementin pitäminen lämpimänä esimerkiksi lämpövajan avulla kuluttaa kuitenkin suuria määriä energiaa, joka lisää valmistuskuluja ja lisää hiilidioksidipäästöjä. Korkeamman alkukestävyyden omaavat sementit omaavat myös korkeamman hydrataation, vähemmän jäätynyttä vettä, sekä paremman kestävyuden kylmille lämpötiloille. Yksi vaihtoehto on kiihdyttää sementin kovettumista esimerkiksi epäorgaanisen suolan avulla. Suolan lisääminen toisaalta lisää useita muita kestävyysriskejä sementtiin (Zhang. et al 2020).

## 2.2 Nanopartikkelit

Kalsiumsilikaattihydraatti-(C-S-H) siemenkiteet ovat olleet tutkimuksen kohteena sementin vahvuuden parantamiseksi, koska ne ovat toimineet korkealla tasolla eivätkä sisällä klooria. C-S-H siemenkiteet ovat todistettusti parantaneet hydrataatitasoja sekä parantamaan maksimaalisia hydrataatitasoja. Tutkimusten mukaan nano- ja mikrosilikaatti parantavat sementin kestävyyttä ja vähentävät veden absorboitumista. Myös sementin sähköjohtavuus väheni huomattavasti (Nazari A. & Riahi S 2011). Silikaattipölyn on myös tutkittu vähentävän merkittävästi sementin huokoisuutta ja parantavan sementtiseoksen muodostumista. Sementtiin muodostuu hyvin tiivis mikrorakenne, joka on kestävämpi tavalliseen sementtiin verrattuna (Sumesh. et al 2017).

Nanopartikkeleiksi luokitellaan materiaalit, joiden halkaisija on alle 100 nanometriä. Nanopartikkelit ovat erittäin vahvoja ja omaavat monipuoliset kemialliset sekä fysikaaliset ominaisuudet. Tärkeimpänä reaktiona nanopartikkeleilla sementtiin on täyteefekti. Sementtiä valmistettaessa nanopartikkelien lisäys täyttää sementtipartikkeleiden väliin muodostuneita aukkoja, joka johtaa vahvempaan sementtinäytteeseen. Nanopartikkeleiden suuri pinta-ala edesauttaa hydrataatiota. Tehtyjen SEM-tutkimusten mukaan nanopartikkelit parantavat tasaisesti jakautuneena sementin mikrorakennetta. Toisaalta sementissä olevat nanopartikkelit vähentävät myös sementin possolaanista

aktiivisuutta. Nanopartikkelien on myös todettu pienentävän sementin asettumisaikaa, mikä on erittäin tärkeää sementin ollessa korjausmateriaalina (Sumesh. et al 2017).

### **2.3 Jäänestokemikaalit**

Sementin suojaamista pakkaselta on tutkittu jäänestokemikaaleilla (AF). Natriumkloridia, natriumnitriittiä, alkoholipohjaisilla yhdisteillä ja urealla on todettu olevan kykyä vähentää vesiliuoksien jäätyispistettä. Kylmät olosuhteet johtavat hitaampaan asettumiseen ja kovettumiseen. Sen takia on tärkeää ottaa molemmat ongelmakohdat huomioon suunnitellessa jäänestokemikaaliseosta. Kalsiumnitraattia on käytetty sementtiin monipuolisena tukiaineena, sillä se kykenee nopeuttamaan sementin asettumista, estämään jäätymistä ja hidastamaan korroosiota. Tutkimustietoa sementin käyttäytymisestä erilaisissa olosuhteissa on vähäisesti, joten lisätutkimusten tekeminen aiheesta on oleellista. Erilaisia jäänestokemikaaleja yhdistetään binäärisiksi seoksiksi niiden ominaisuuksien ja vaikutuksien tutkimiseksi (Khan, J. & G., S.K., 2021).

CSIR-Central Research Instituten suorittaman tutkimuksen mukaan kalsiumnitraatin ja natriumtiosyanaatin välinen seos edesauttoi sementin kovettumista aikaisemmin matalissa lämpötiloissa. Sementtinäytteiden kohdatessa sulamis- jäätymissykliä olivat tulokset myös parempia jäänestokemikaalien kanssa. XRD analyysi myös osoitti, että sementtinäytteiden hydrataatio oli huomattavasti tehokkaampaa jäänestokemikaalien ollessa läsnä (Khan, J. & G., S.K., 2021).

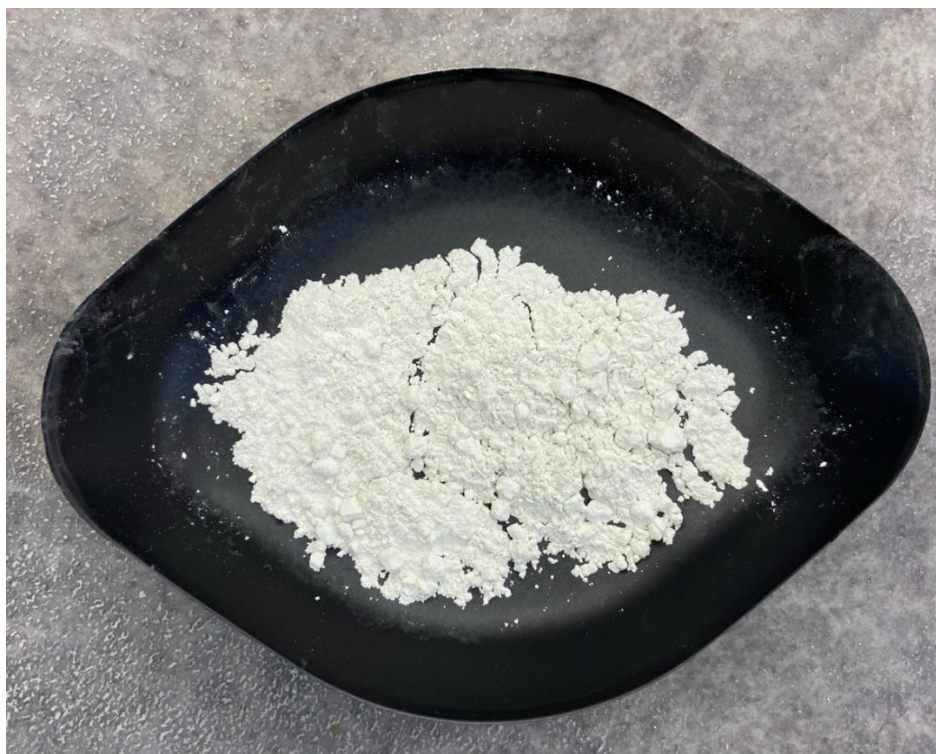


### 3 KOKEELLINEN OSA

Suoritetut kokeet tutkimukselle olivat puristuslujuus sekä asettumisajan mittaus. Sementtinäytteiden puristuslujuutta mitattiin yhden päivän, viikon, kahden viikon ja neljän viikon jälkeen sementin valmistuksesta. Kaikki näytteet säilytettiin pakastimessa, jonka lämpötila oli -10 celsiusastetta. Puolet valmistetuista näytteistä pidettiin pakastimen ulkopuolella 6 tuntia valamisen jälkeen, jonka jälkeen nekin siirrettiin pakastimeen. Tutkimuksen tarkoituksena oli tutkia siemenkiteiden, jäänestokemikaalien sekä esikovettamisen vaikutusta sementin lujuuteen

#### 3.1 Materiaalit

Tutkimuksessa käytettiin kaupallisesti saatavilla olevaa Valkosementtiä, joka on tavallista portlandsementtiä. Sen klinkkeri koostuu 69 %  $\text{CaO}$ :sta, 24 %  $\text{SiO}_2$ :sta, 2,1 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ :sta, 0,3 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :sta, 0,7 %  $\text{MgO}$ :sta ja loput C3A:sta. Työssä käytetty sementtijauhe näkyy kuvassa 1.

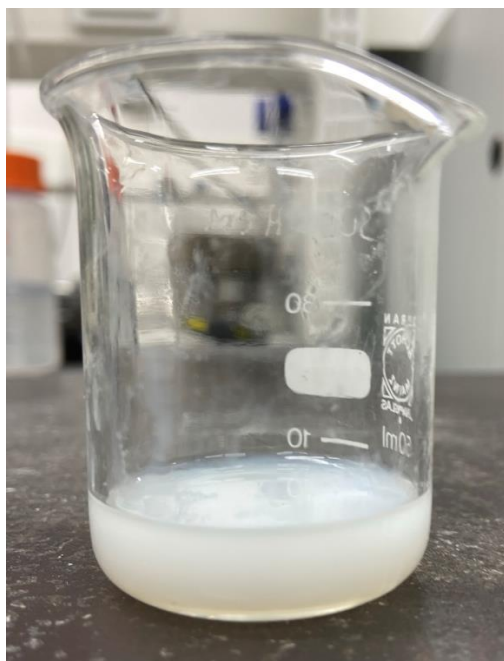


Kuva 1. Työn suorittamisessa käytetty sementtijauhe.

Sementin valmistusprosessissa lisättiin siihen pehmitintä, jonka avulla voidaan sementtiä valmistaa pienemmällä määrällä vettä, mutta kyetään silti saavuttamaan tarpeeksi juoksevaa ja vahvaa sementtiä. Pehmitintä lisättiin sementtiin noin 0,5–2,0 % sementin omaamasta painosta. Kiinteän materiaalin määrä pehmittimessä on noin 36,5 %. Pehmitin on väriltään sameaa, hieman viskoosia liuosta. Pehmittimen ulkonäkö näkyy kuvassa 2b.

Tutkimuksessa valmistettiin sementtinäytteet eri C-S-H-siemenkidemäärillä ilman jäänestoa (AF), kuin myös jäänestoaineen kanssa. Jäänestoseos valmistettiin punnitsemalla yhtä suuri määrä ureaa ja kalsiumnitraattia ja lisäämällä ne sementtiin lisättävään nesteseokseen. Urea ja kalsiumnitraatti olivat molemmat valkoista, kiteistä materiaalia.

Suurin osa sementtiin lisättävästä nesteseoksesta koostui erilaisista määristä deionisoitua vettä sekä C-S-H siemenkiteitä. Käytetyt C-S-H kiteet olivat kaupallisesti saatavia ja käytetyn seoksen siemenkidepitoisuus oli noin 18 %. Siemenkideliuos on haalean valkoista, juoksevaa nestettä. Siemenkideliuosnäyte on kuvattuna kuvassa 2a.



(a)



(b)

Kuva 2. Kuvassa a) näyte C-S-H siemenkideliuosta ja kuvassa b) siemenkide-vesiliuokseen lisättyä pehmitinliuosta.

### 3.2 Menetelmät

Sementin valmistus aloitettiin punnitsemalla oikea määrä sementtiä, jonka jälkeen valmistettiin liuos, joka koostui vedestä, siemenkideluoksesta sekä pehmittimestä. Kaikki mittaukset punnittiin vaa’alla. Liuokseen lisättiin myös tarvittaessa jäänestomateriaalit, jonka jälkeen liuosta sekoitettiin ultraäänikylvyllä kaksi minuuttia tai jäänestomateriaaleja lisättäessä magneettisekoittimella siihen asti, että kaikki urea- ja kalsiumnitraattipartikkelit olivat liuenneet. Ultraäänikylpylaite on kuvattuna kuvassa 3. Ultraäänikylvyllä varmistettiin siemenkiteiden sekoittuminen veden ja pehmitinkemikaalin kanssa. Sementtiseosten tarkat pitoisuudet on merkitty taulukkoon 1.

Taulukko 1. Työssä valmistettujen sementtiseosten pitoisuudet massaprosentteina

Näyte	Sementti	C-S-H-kiteet	Pehmitin	Vesi	Jäänesto (AF)
0 %	78,6	0	0,4	21,0	0
0 %AF	75,1	0	0,2	20,2	4,5
0,5 %	78,6	0,4	0,4	20,6	0
0,5 %AF	75,1	0,4	0,2	19,8	4,5
2 %	78,3	1,6	0,4	19,7	0
2 %AF	74,9	1,5	0,2	18,9	4,5
4 %	78,0	3,1	0,4	18,5	0
4 %AF	74,6	3,0	0,2	17,7	4,5
6 %	77,7	4,7	0,4	17,2	0
6 %AF	74,2	4,5	0,2	16,6	4,5

Sementtiseoksen sekoittaminen tapahtui kotikäyttöönkin soveltuvassa yleiskoneessa. Ilman jäänestoa valmistettua sementtiseosta sekoitettiin kolme minuuttia koneen nopeustasolla kolme, jonka jälkeen yksi minuutti nopeustasolla neljä. Jäänestoa sisältävät

näytteet sekoitettiin pelkästään kolme minuuttia nopeustasolla kolme, sillä liuokseen lisätyt jäänestokemikaalit lisäsivät sementtiseoksen juoksevuutta. Pitempään sekoittaminen olisi tehnyt sementtiseoksesta vaikeasti käsiteltävän, sillä liian juoksevaa sementtiä on haastavampi saada pysymään muotissansa ja sen vuotaminen ulos muotista olisi todennäköisempää. Valettuja näytemuotteja tärisytettiin vielä 30 sekuntia ilmakuplien poistamiseksi sementtiseoksesta.

Puristuslujuusmittauksissa käytettiin muovimuotteja, joihin valettiin yhteensä 28 näytettä. Näytteet olivat kooltaan kaksi senttimetriä suuntaansa pituisia kuutioita. Asettumisajan mittaamisessa muottina oli 4 senttimetriä korkea, sylinterinmuotoinen muotti.



Kuva 3. Sementtiin lisättävän siemenkide-vesi-liuoksen sekoittamiseen käytetty ultraäänikylpy.

### 3.3 Laitteisto

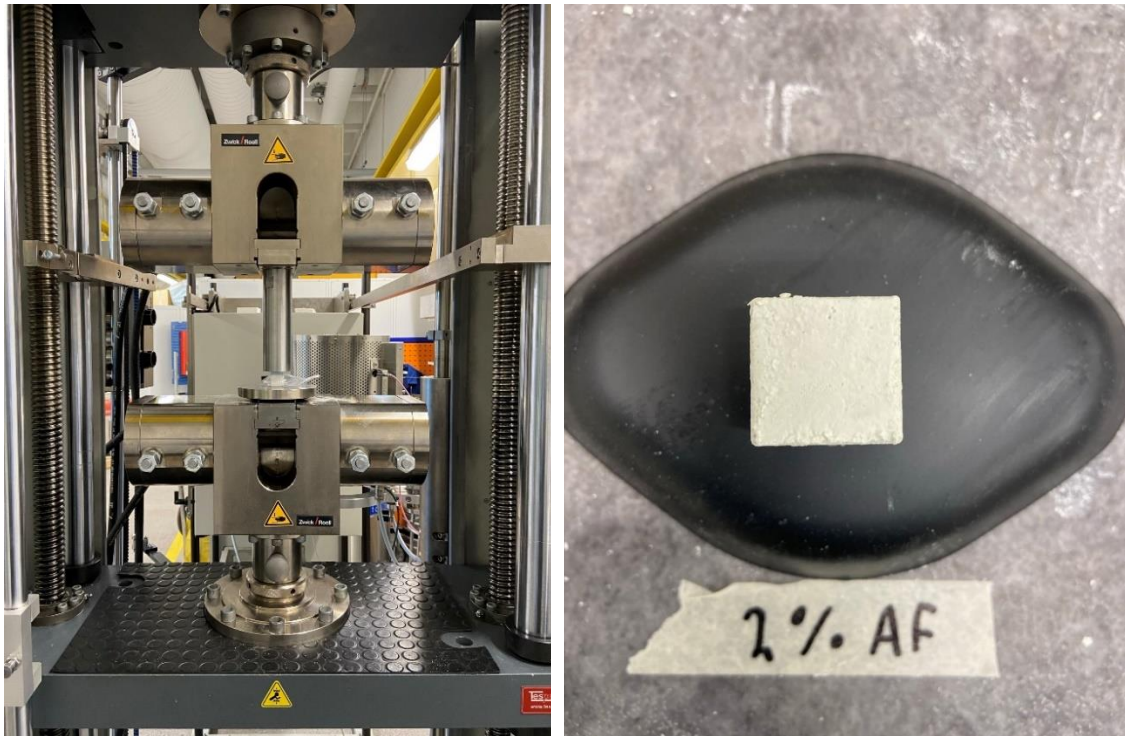
#### 3.3.1 Puristuslujuus

Puristuslujuusmittaukset suoritettiin Zwick 100kN laitteella, joka näkyy kuvassa 4a. Mittaukset suoritettiin yhden vuorokauden, yhden viikon, kahden viikon ja neljän viikon jälkeen näytteen valamisesta. Jokaisesta sementtiseoksesta otettiin kolme näytettä yhden päivän lujuusmittauksiin ja viisi näytettä kaikkiin tuleviin mittauksiin.

Ennen testausta näytteet, jotka sisälsivät jäänestoa, otettiin pakastimen ulkopuolella noin 15 minuuttia ennen mittausten alkua. Ilman jäänestoa valmistetut näytteet otettiin pois pakastimesta mittausten alkaessa, mutta niiden mittaus suoritettiin viimeseinä. Tällöin näytteet ovat pakastimen ulkopuolella 40–60 minuuttia ennen mittausta. Kyseisellä menettelyllä halutaan sulattaa sementtinäytteiden sisälle jäänyt vesi, joka vaikuttaisi mittauksissa saataviin tuloksiin. Jäänestoa sisältäneet näytteet eivät kohtaata tätä ongelmaa jäänestokemikaalien ollessa läsnä seoksessa. Mallikappale näytteestä on esitetty kuvassa 4b.

Puristuslujuutta mitatessa näytteeseen kohdistettiin kohtisuora voima ja laite ilmoitti reaaliajassa näytteeseen kohdistettavan voiman, kuin myös näytekappaleen kokoonpuristumisen mitan. Tulosten käsittelyssä koneen ilmoittama puristuslujuus on muutettu newtoneista megapascaliksi.





(a)

(b)

Kuva 4. Kuvassa 4a näkyy puristuslujuuden mittauksessa käytetty laitteisto, kuvassa 4b mallikappale testatuista näytteistä.

### 3.3.2 Asettumisaika

Asettumisaajan mittauksissa kaikista näytteistä valmistettiin yksi muotillinen näytettä. Muotti on esitetty kuvassa 5b. Laitteistona käytettiin Vicatronicin valmistamaa koelaitetta, joka näkyy kuvassa 5a. Edellisten tutkimusten pohjalta oli arvioitu, paljonko aikaa odotetaan ennen ensimmäistä mittausta. Kun ensimmäinen mittausta oli suoritettu, alkoi laite suorittamaan mittauksia 2 minuutin välein. Ensimmäinen arvo, joka merkittiin tuloksiin, on niin kutsuttu alustava asettumisaika, joka mitattiin siinä vaiheessa, kun sementtinäyte oli kovettunut 3 millimetriä tai enemmän. Jos mittauksessa havaittiin suuri harppaus tulosten välillä, otettiin kyseisten kahden tuloksen keskiarvo. Lopullinen asettumisaika mitattiin silloin, kun laitteen mittausten arvot olivat tasoittuneet 2-3 millimetrin päähän toisistaan ja olivat lähellä 40 millimetrin rajapintaa. Tällöin merkittiin tulokseksi ensimmäinen tasaisen, lopullisen mittaustuloksen antanut arvo.



(a)



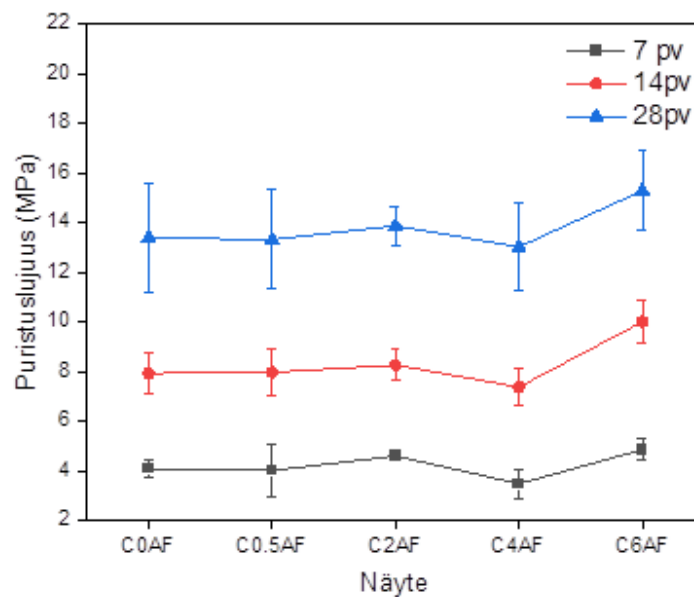
(b)

Kuva 5. Kuvassa 5a on asettumisajan mittaamisessa käytetty laite, kuvassa 5b on muotti, johon sementti valettiin asettumisaikamittauksia varten.

## 4 TULOSTEN TARKASTELU

### 4.1 Puristuslujuus

Puristuslujuutta mitanneissa testeissä kuuden tunnin esikovettaminen näkyi jo yhden päivän jälkeen suoritetuissa kokeissa. Kaikki näytteet ilman esikovettamista, jäänestön kanssa ja ilman, olivat hyvin heikkoja. Niiden kaikkien näiden näytteiden puristuslujuuden keskiarvo oli alle 0.5 megapascalia. Kuuden tunnin näytteissä, jäänestön läsnäolo aiheutti huomattavaa kasvua puristuslujuudessa. Yhden päivän jälkeen, jäänestoaine kohotti puristuslujuutta 6–10 megapascalia. Kuva 6 esittää kaikkien jäänestoa sisältäneiden, ilman esikovettamista valmistettujen näytteiden vahvuuden kehittymisen ajan myötä. Korkeimmat arvot saavutti 6 %:n siemenkidenäyte, mutta kaikki näytteet olivat lujuudeltaan heikkoja, sillä kylmä ilma aiheutti vaurioita sementtinäytteiden rakenteeseen. 28 päivän nollanäytteiden vahvuudet sisälsivät myös eniten vaihtelua arvoissansa.



Kuva 6. Kaikkien jäänestokemikaaleja sisältäneiden näytteiden vahvuuden kehittyminen testausten jälkeen.

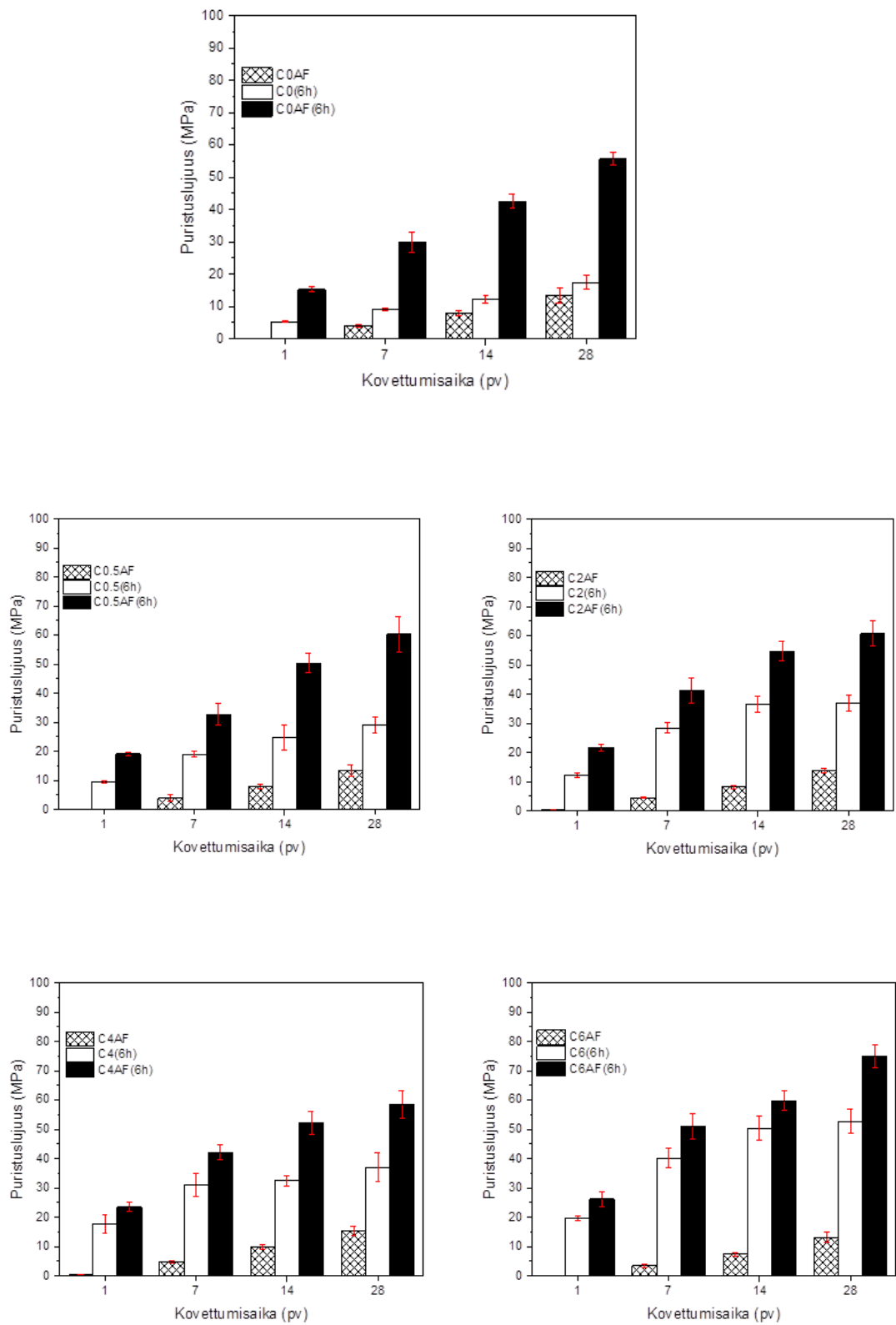


Kuvassa 7 on esitetty graafisesti kaikkien valmistettujen näytteiden vahvuudet. Jokaisessa näytteessä kyettiin havaitsemaan kasvua ajan kuluessa. Korkeimmat puristuslujuuden arvot saavutettiin 28 päivän jälkeen testatuissa, kuusi prosenttia siemenkiteitä sisältäneissä, esikovetetuissa, jäänestönäytteissä. Tämän näytteen puristuslujuus oli noin 15 % korkeampi, kuin seuraavaksi suurimman arvon saavuttaneen näytteen. Ilman jäänestoa valmistetuissa näytteissä ei ollut havaittavissa suuria eroja eri siemenkidemäärillä.

Näytteet, jotka sisälsivät siemenkiteitä, saavuttivat suurempi puristuslujuuden arvoja. Siemenkiteitä sisältäneet näytteet tuottivat korkeampia puristuslujuuden arvoja silloin, kun jäänestokemikaaleja ei ollut lisätty sementtiseokseen. Jo 0,5 % siemenkiteitä sisältäneet näytteet olivat viikon jälkeen 10 megapascalia vahvempia, kuin valmistettu nollanäyte. 2 %:n ja 4 %:n näytteet tuottivat hyvin samankaltaiset puristuslujuuden tulokset, joskin 4 %:n näytteet tuottivat suuremmat puristuslujuuden tulokset yhden päivän ja viikon jälkeisissä mittauksissa. 6 %:n sementtinäytteet tuottivat joukon korkeimmat tulokset; näiden näytteiden puristuslujuus oli 10–20 megapascalia vahvempi, kuin vastaavien 2 %:n ja 4 %:n näytteiden.

Jäänestokemikaalien lisääminen sementtiin tuotti suuria puristuslujuuden kasvuja kaikissa näytteissä. Ilman siemenkiteitä valmistettu sementtiseos saavutti arvoja, jotka olivat hyvin lähellä siemenkiteillä valmistettuja rinnakkaisnäytteitä. Siemenkiteitä sisältäneet jäänestönäytteet olivat noin 5 megapascalia vahvempia, kuin nollanäyte. Ainoastaan 6 %:n siemenkidenäyte osoitti suurempaa parannusta puristuslujuudessa, sillä se oli nollanäytettä 20 megapascalia vahvempi.

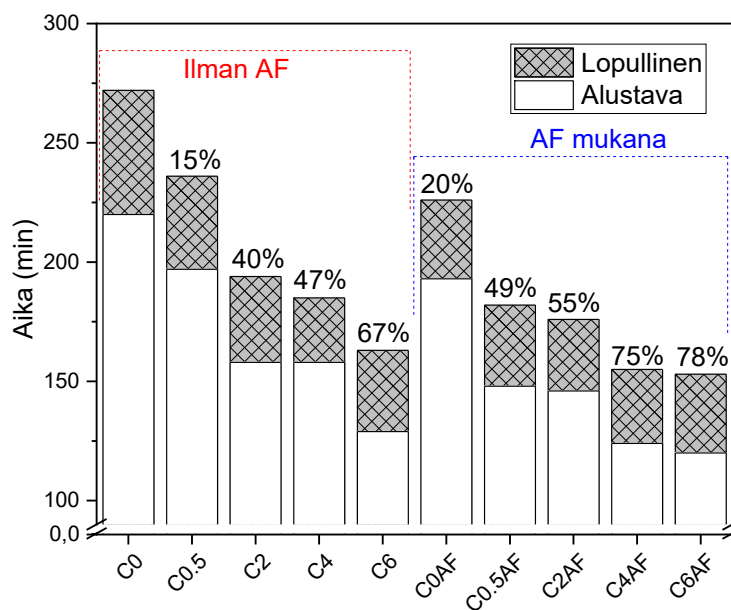
Näytteiden vahvuutta on myös verrattu 28 päivän nollanäytteeseen, joka kovetettiin +5°C lämpötilassa. Huomattiin, että 6 % siemenkiteitä sisältänyt, esikovetettu ja jäänestokemikaaleilla paranneltu näyte jäi noin 10 megapascalia heikommaksi, kuin verrokkinäyte. Verrattaessa nollanäytteitä, jotka olivat kovettumisaikansa pakkasessa, kyetään huomaamaan, kuinka suuria pakkasen aiheuttamat vahingot ovat sementille.



Kuva 7. Puristuslujuuden arvot taulukoituna kaikille valmistetuille näytteille.

## 4.2 Asettumisaika

Asettumisajan mittauksissa oli myös havaittavissa suuria eroja. Aikaan vaikuttivat jäänestokemikaalit, kuin myös siemenkiteet. Nopein asettumisaika saavutettiin yhdistämällä molempia, siemenkiteitä ja jäänestokemikaaleja yhtä aikaa. Suurin määrä siemenkiteitä tuotti nopeimman asettumisaajan testatuista näytteistä. Kuvassa 8 on kuvattu alustavan asettumisaajan sekä lopullisen asettumisaajan väli, sekä verrattu kyseisen näytteen lopullista asettumisaikaa nollanäytteeseen (C0), joka ei sisältänyt kumpaakaan siemenkiteitä tai jäänestokemikaaleja.



Kuva 8. Asettumisaikamittausten tulokset kaikille näytteille. Prosenttimäärä merkitsee ajan vähenemistä verrattuna C0-näytteeseen. Punaisessa sarakkeessa ovat näytteet ilman jäänestoa ja sinisessä jääneston kanssa.

## 5 JOHTOPÄÄTÖKSET

Suoritettujen kokeiden pohjalta voidaan todeta, että siemenkiteillä, kuin myös jäänestokemikaaleilla on iso merkitys sementin kestävyydellä matalan lämpötilan ympäristöissä. Kylmä lämpötila on iso haaste sementin kestävyydelle, ja jäänestolla on mahdollista parantaa hieman sen kestävyyttä.

Kuitenkin suurimman yksittäisen parannuksen sementin kestävyydelle antoi kuuden tunnin esikovettaminen. Silloin sementti on ehtinyt aloittamaan kovettumaan huoneenlämmössä, eikä kylmällä ilmastolla ollut niin suurta vaikutusta sementin kestävyYTEEN

Siemenkiteiden läsnäolo paransi sementin kestävyyttä sitä enemmän, mitä enemmän siemenkiteitä seokseen oli lisätty. Ilman siemenkiteitä valmistetussa näytteessä oli heikoin kestävyys, joka osoittaa siemenkideliuoksen toimivuuden. Vaikka siemenkiteet vahvistivat sementtiä, eivät ne suojaa kylmän ilman vaurioilta, jonka takia pelkillä siemenkiteillä parannellusta sementistä ei tullut niin kovaa kuin jäänestolla tehostetusta sementistä.

Sementin juoksevuus vaikutti sen muokattavuuteen ja muotteihin valamiseen. Jäänestokemikaalien lisääminen lisäsi sementtiseoksen juoksevuutta, jonka takia pehmittimen määrää vaihdettiin, kun jäänestokemikaaleja oli jo seoksessa. Liiallinen juoksevuus olisi hankaloittanut sementtiseoksen käsittely ja luonut riskin, että seos olisi vuotanut ulos muottien reunoista. Nämä seikat on huomioitava teollisuudessa, jos sementin työstettävyyden on oltava spesifiä.

## 6 YHTEENVETO

Työn tarkoituksena oli tutkia C-S-H-siemenkiteiden ja jäänestokemikaalien vaikutusta sementin vahvuuteen ja asettumisaikaan. Kylmät olosuhteet aiheuttavat sementtiteollisuudelle ylimääräisiä kustannuksia, joihin työssä tutkitut menetit voivat olla vastaus. Sementtinäytteiden vahvuutta tutkittiin puristuslujuusmittauksilla, jotka suoritettiin yhden päivän, viikon, kahden viikon ja neljän viikon jälkeen valamisesta. Asettumisajan mittaukset suoritettiin kaikille työssä valmistetuille näytteille.

Tutkimuksen sementtinäytteet altistettiin -10 celsiusasteen lämpötiloille, lisäten sementtiin eri määriä C-S-H siemenkiteitä sekä jäänestokemikaaleja. Saatujen tulosten pohjalta voidaan todeta, että molemmat komponentit parantavat sementin lujuutta, mutta parhaimman tuloksen saavuttamiseksi on syytä yhdistää molemmat tekijät.

Esikovettaminen on myös vaihtoehto sementin vahvuuden parantamiseksi kylmissä lämpötiloissa. Tämä aiheuttaa kuluja teollisuudessa, sillä sementin pitäminen lämpimänä kylmissä ilmastoissa aiheuttaa valtavia energia- ja laitekustannuksia. Työssä tutkittuja näytteitä esikovetettiin huoneen lämpötilassa kuusi tuntia ennen pakkaselle altistamista. Tämä metodi tuotti suurimpia kasvuja puristuslujuuksissa kaikissa näytteissä.

Puristuslujuusmittausten tulokset osoittivat, että vaikka siemenkiteet lisäsivät vahvuutta sementissä, eivät ne silti suojaa sementtiä pakkaselta. Ilman esikovettamista suurin mitattu puristuslujuuden arvo oli vain 15,3 MPa. Esikovettamalla näytteet, oli samaisen näytteen arvo 58,6 MPa. Korkeimman puristuslujuuden arvon saavutti esikovetettu 6 %-siemenkidenäyte, johon oli lisätty jäänestokemikaaleja: 75,1 MPa. Ilman siemenkiteitä valmistettu, muutoin vastaava näyte saavutti vain 55,7 MPa:n arvon. Muiden esikovetettujen, siemenkide-jäänestonäytteiden lopullinen vahvuus vaihteli välillä 58–61 MPa.

Asettumisajan mittauksissa havaittiin myös muutoksia. Siemenkiteiden lisääminen vähensi sementin lopullista asettumisaikaa 110 minuuttia. Yhdistämällä jäänestokemikaaleja sekä siemenkiteitä saavutettiin matalin lopullinen asettumisaika,

joka oli 153 minuuttia. Vertailukohtana ilman siemenkiteitä ja jäänestoa valmistettu sementti kovettui lopullisesti vasta 236:ssa minuutissa.

## 7 LÄHDELUETTELO

Guleria, A. N., & Salhotra, S. (n.d.). Effects of silica fume (micro silica or nano silica) on ... Retrieved April 19, 2021, from [http://www.iaeme.com/MasterAdmin/uploadfolder/IJCIET\\_07\\_04\\_030/IJCIET\\_07\\_04\\_030.pdf](http://www.iaeme.com/MasterAdmin/uploadfolder/IJCIET_07_04_030/IJCIET_07_04_030.pdf)

Karagol, F., Demirboga, R., & Khushefati, W. H. (2015). Behavior of fresh and hardened concretes with ANTIFREEZE admixtures in DEEP-FREEZE low temperatures and EXTERIOR winter conditions. *Construction and Building Materials*, 76, 388-395. doi:10.1016/j.conbuildmat.2014.12.011

Khan, J., & G., S. K. (2021). Influence of binary antifreeze admixtures on strength performance of concrete under cold weather conditions. *Journal of Building Engineering*, 34, 102055. doi:10.1016/j.job.2020.102055

Liu, Z., Jiao, W., Sha, A., Gao, J., Han, Z., & Xu, W. (2017). Portland cement Hydration behavior at Low temperatures: Views from calculation and experimental study. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2017, 1-9. doi:10.1155/2017/3927106

Mailvaganam, N., & Rixom, M. R. (1999). Chemical Admixtures for Concrete. In *Chemical Admixtures for Concrete*. CRC Press.

Nazari, A., & Riahi, S. (2011). Retracted: Splitting tensile strength of concrete using ground granulated blast furnace slag and sio2 nanoparticles as binder. *Energy and Buildings*, 43(4), 864-872. doi:10.1016/j.enbuild.2010.12.006

Singh, L., Karade, S., Bhattacharyya, S., Yousuf, M., & Ahalawat, S. (2013). Beneficial role of nanosilica in cement based materials – a review [Abstract]. *Construction and Building Materials*, 47, 1069-1077. doi:10.1016/j.conbuildmat.2013.05.052

Sumesh, M., Alengaram, U. J., Jumaat, M. Z., Mo, K. H., & Alnahhal, M. F. (2017). Incorporation of nano-materials in cement composite and geopolymer based paste and

mortar – a review. *Construction and Building Materials*, 148, 62-84.  
doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.04.206

Winter, N. B. (2012). Understanding cement: An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete. In *Understanding cement: An introduction to cement production, cement hydration and deleterious processes in concrete*. Woodbridge, Suffolk: WHD Microanalysis Consultants.

Zhang, G., Yang, Y., & Li, H. (2020). Calcium-silicate-hydrate seeds as an accelerator for saving energy in cold weather concreting. *Construction and Building Materials*, 264, 120191. doi:10.1016/j.conbuildmat.2020.120191.